

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Februar 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/15693 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation?: **A01N 43/40 //** (74) Anwälte: DIEHL, Hermann, O., Th. usw.; Augustenstrasse 46, 80333 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09581

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. August 2001 (20.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 40 814.1 21. August 2000 (21.08.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): THOR GMBH [DE/DE]; Landwehrstrasse 1, 67346 Speyer (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANTONI-ZIMMERMANN, Dagmar [DE/DE]; Christian-Eberle-Strasse 2a, 67346 Speyer (DE). BAUM, Rüdiger [DE/DE]; Goethestrasse 29, 68753 Waghäusel (DE). WUNDER, Thomas [DE/DE]; Langenschemelstrasse 76, 67435 Neustadt/Weinstrasse (DE). SCHMIDT, Hans-Jürgen [DE/DE]; Draisstrasse 35b, 67346 Speyer (DE).

(54) Title: SYNERGISTIC BIOCIDAL COMPOSITION

A1

(54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE BIOZIDZUSAMMENSETZUNG

WO 02/15693

(57) Abstract: The invention relates to a biocidal composition which can be added to materials which can be attacked by harmful micro-organisms, containing pyrithione as a biocidal active ingredient. The biocidal composition is characterised in that it contains 2-alkyl isothiazoline-3-one as another biocidally active ingredient. The active ingredients of the biocidal composition behave synergistically and are ideally suitable for controlling bacteria, fungus and algae.

(57) Zusammenfassung: Angegeben wird eine Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an einem Pyritthon als biozidem Wirkstoff. Die Biozidzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie als einen weiteren bioziden Wirkstoff ein 2-Alkylisothiazolin-3-on enthält. Die Wirkstoffe der Biozidzusammensetzung verhalten sich synergistisch und eignen sich sehr gut zur Bekämpfung von Bakterien, Pilzen und Algen.

Beschreibung  
Synergistische Biozidzusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine Biozidzusammensetzung als Zusatz zu  
5 Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden  
können, mit einem Gehalt an einem Pyrithion als biozidem Wirk-  
stoff. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf eine Biozid-  
zusammensetzung, die als algizides und fungizides Mittel zum  
Konservieren von technischen Gegenständen und Materialien ge-  
10 eignet ist.

Biozide Zusammensetzungen werden in vielen Bereichen einge-  
setzt, beispielsweise zur Bekämpfung von schädlichen Algen,  
Pilzen und Bakterien. Zu den zahlreichen bioziden Wirkstoffen  
15 gehören z. B. auch Zink- und Natriumpyrithion, wie aus der US  
5562995 und der US 5883154 ersichtlich ist. Die erste Druck-  
schrift betrifft unter anderem das Vermeiden einer uner-  
wünschten Verfärbung in einem wässrigen antimikrobiellen Ge-  
misch, das sowohl Eisen- oder Kupferionen als auch Pyrithion  
20 als einen antimikrobiellen Wirkstoff enthält. Die Vermeidung  
einer Verfärbung erfolgt durch Zusatz von Zinkionen. Die zweite  
Druckschrift bezieht sich unter anderem auf das Verhindern oder  
Beseitigen einer unerwünschten Verfärbung eines antimikro-  
biellen Gemisches mit einem Gehalt an einem Harz, an Eisen-  
25 oder Kupferionen und an Pyrithion durch Zusatz von Zinkionen.

Auch wurden bereits in der WO 96/39836 Biozidzusammensetzungen  
beschrieben, die ein Iodpropargylcarbamat als bioziden Wirk-  
stoff enthalten.

30 Ferner wurde über die biozide Wirkung von 2-n-Octylisothia-  
zolin-3-on berichtet, das gemäß der EP-0676140-A1 beispiels-  
weise im Gemisch mit Methylisothiazolin-3-on eingesetzt wird.

Auch ist 4,5-Dichlor-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on als Fungizid im Handel erhältlich, beispielsweise unter der Bezeichnung "Rozone® 2000" von Rohm and Haas Company oder unter der Bezeichnung "ACTICIDE®" DT von Thor GmbH.

Aus der Japanischen Patentanmeldung 1992/353836 ist eine mikrobizide Zusammensetzung bekannt, die Zink-2-pyridionthiol-1-oxid, also Zinkpyrithion, und beispielsweise 3-Iod-2-propinylbutylcarbamat enthält.

Ferner ist in der Japanischen Patentanmeldung 1993/99195 ein Textilmaterial beschrieben, das mit einem Mittel zur Bekämpfung des Pilzwachstums auf den Textilfasern ausgerüstet ist. Dieses Mittel enthält den 3-Iod-2-propinylester der N-n-Butylcarbaminsäure, also 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat, und beispielsweise Bis(2-pyridylthio-1-oxidono)-zink, also Zinkpyrithion.

Auch sind in der US 5464622 antimikrobielle Zusammensetzungen angegeben, die das Zinksalz des 2-Mercaptopyridin-N-oxids, also Zinkpyrithion, und Iodpropargylbutylcarbamat enthalten.

Schließlich betrifft die WO 98/21962 algizide Zusammensetzungen, die ein Gemisch aus Zinkpyrithion und einer Halogenpropinylverbindung, z.B. 3-Iod-2-propinylbutylcarbamat, enthält.

Im vorgenannten Stand der Technik gibt es keinen Hinweis auf Zusammensetzungen, die neben Zinkpyrithion noch ein Octylisothiazolin-3-on aufweisen.

Die bekannten Biozidzusammensetzungen, welche einen der vorgenannten bioziden Wirkstoffe enthalten, sind für bestimmte Anwendungszwecke noch nicht befriedigend. Dies gilt insbesondere bei ihrem Einsatz als Konservierungsmittel für die biozide Ausrüstung von Gegenständen oder Beschichtungen, deren Oberflächen

erfahrungsgemäß häufig von Algen oder Pilzen befallen werden. Ein Algen- oder Pilzbefall macht Oberflächen nicht nur optisch unansehnlich, sondern kann auch zur Materialschädigung und zur Verkürzung der Gebrauchs dauer der entsprechenden Gegenstände und Oberflächen führen. Der mikrobielle Befall von Gegenständen oder von darauf aufgebrachten Beschichtungen tritt vor allem an Stellen mit hoher Feuchtigkeit auf, sowohl im Innenbereich, z. B. in Gebäuden der Lebensmittelindustrie, von Molkereien oder Brauereien, als auch im Außenbereich, vor allem an Gebäuden, die ungünstigen Witterungsbedingungen ausgesetzt sind, beispielsweise an Gebäudeseiten mit fehlender Sonneneinstrahlung. Insbesondere sind Beschichtungen, die einen der vorgenannten bioziden Wirkstoffe enthalten, gegen Besiedelung durch beispielsweise Alternaria-Arten oder andere Pilze aus der Gruppe der sogenannten "Schwärzepilze" zu wenig beständig. Einerseits führt der mikrobielle Bewuchs zu einer optischen Beeinträchtigung und einer damit einhergehenden Verfärbung. Andererseits neigen verschiedene biozide Wirkstoffe unter der Einwirkung von UV-Strahlung zu Verfärbungen.

20

Schließlich ist es erwünscht, mit den Wirkstoffen einerseits eine möglichst starke biozide Wirkung zu erzielen und andererseits dafür nur relativ kleine Mengen der Wirkstoffe einsetzen zu müssen.

25

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Biozidzusammensetzung anzugeben, die dadurch verbessert ist, daß ihre Komponenten in den vorgenannten technischen Materialien und Gegenständen, insbesondere in Beschichtungssystemen, wie Anstrichfarben, Lacken und Putzen, synergistisch zusammenwirken und deshalb in geringeren Konzentrationen als im Falle der Einzelkomponenten zum Schutz gegen Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen verwendet werden können. Vorzugsweise soll die Biozidzusammensetzung gegen Bakterien, Pilze und Algen wirksam sein, insbesondere gegen Schimmelpilze, Hefen, holzzerstörende und holzverfärbende Pilze sowie Algen ferner im Antifouling-

bereich gegen relevante marine Organismen, wie Balus, Ascidia, Serpula, Mytilus, Spirorbis, Bugula und Hydrazoa. Dabei soll die Biozidzusammensetzung eine Wirksamkeit gegenüber Alternaria-Species und anderen Pilzen aus der Gruppe der sogenannten 5 "Schwärzepilze" aufweisen und auch gegen eine Verfärbung durch Einwirkung von UV-Licht und Wärme möglichst stabil sein.

Diese Aufgabe löst die Erfindung durch eine Biozidzusammensetzung mit einem Gehalt an einem Pyrithion (2-Pyridinthiol-1-oxid) als biozidem Wirkstoff. Die Zusammensetzung ist dadurch 10 gekennzeichnet, daß sie als einen weiteren bioziden Wirkstoff ein 2-Alkylisothiazolin-3-on enthält.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung ist insbesondere als 15 algizides und fungizides Mittel zur Konservierung von mikrobiell anfälligen technischen Materialien geeignet. Solche Materialien, die durch diese Biozidzusammensetzung vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, sind z. B. Beschichtungssysteme, wie Farben, Lacke, Putze oder Anti-foulinganstriche, sowie Kunststoffgegenstände, Kühlschmiermittel, Wärmeübertragungsflüssigkeiten, Klebstoffe, Leime, 20 Papiere, Kartone, Leder, Textilien und Holz.

Beispiele für Mikroorganismen, die technische Materialien und 25 Gegenstände der vorgenannten Art besiedeln, sind Vertreter der folgenden Gattungen:

Alternaria, wie Alternaria alternata,  
Aspergillus, wie Aspergillus niger,  
30 Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,  
Chaetomium, wie Chaetomium globosum,  
Coniophora, wie Coniophora puteana,  
Cladosporium, wie Cladosporium cladosporoides,  
Candida, wie Candida albicans,  
35 Lentinus, wie Lentinus tigrinus,  
~~Penicillium~~ wie Penicillium funiculosum

Rhodotorula, wie Rhodotorula rubra,  
Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,  
Trichoderma, wie Trichoderma viride,  
Ulocladium, wie Ulocladium atrum,  
5 Escherichia, wie Escherichia coli,  
Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,  
Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung, die sich insbesondere als Konservierungsmittel für Beschichtungssysteme eignet, weist folgende positive Eigenschaften auf:

- a) gute algizide Wirkung;
- 15 b) gute fungizide Wirkung;
- c) gute Wirksamkeit gegen Alternaria-Spezies und andere vergleichsweise schwer zu inaktivierende Problemkeime auf dem Gebiet der Konservierung, insbesondere der Filmkonservierung und des Materialschutzes, zum Beispiel bei Beschichtungen in Form von Anstrichfarben, Antifoulingfarben, Lacken und Putzen, und für den Schutz von Holz, Leder und Kunststoffen;
- 20 d) gute Beständigkeit auch bei hoher Auswaschbelastung sowie Belastung durch UV-Licht, Wärme, extreme Wetter- und Klimabedingungen sowie Wetterwechselbedingungen;
- e) biozide Langzeitwirkung trotz geringer Konzentration der eingesetzten Biozidzusammensetzung;
- 30 f) geringe Toxizität gegenüber Menschen und Säugetieren;
- g) sehr niedriger Dampfdruck der bioziden Wirkstoffe;
- 35 h) günstiges Verhältnis von Preis und Leistung.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, daß darin das Gemisch aus einem Pyrithion und einem 2-Alkylisothiazolin-3-on zu einer synergistischen bioziden Wirkung führt. Dies ermöglicht es beispielsweise, daß dann, wenn eine gute algizide Wirkung erwünscht ist, auf ein zusätzliches Algizid verzichtet werden kann.

Erfindungsgemäß liegt in der Biozidzusammensetzung das Pyrithion vorzugsweise in Form von Zink- oder Natriumpyrithion vor. Es können aber auch Kupfer- und Eisenpyrithion eingesetzt werden. Diese beiden letztgenannten Verbindungen weisen eine starke Eigenfärbung auf und eignen sich deshalb nur für spezielle Anwendungen, z. B. für eine Antifoulinganwendung.

Auch ist es günstig, wenn das Pyrithion in einer Konzentration von 0,1 bis 99,9 Gew.% und das 2-Alkylisothiazolin-3-on, auch in Form eines Gemisches aus zwei oder mehr 2-Alkylisothiazolin-3-onen, in einer Konzentration von 0,1 bis 99,9 Gew.%, jeweils bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, in der Zusammensetzung vorhanden sind.

In dem 2-Alkylisothiazolin-3-on bedeutet der Alkylrest einen n-Alkyl-, i-Alkyl- oder c-Alkylrest. Der Alkylrest enthält vorzugsweise 1 bis 10, insbesondere 1 bis 8, Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt sind das 2-n-Octylisothiazolin-3-on und das 4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung enthält das Pyrithion und das 2-Alkylisothiazolin-3-on vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 1:1000 bis 1000:1, insbesondere von 1:99 bis 99:1, besonders bevorzugt von 1:10 bis 10:1, ganz besonders bevorzugt von 1:3 bis 3:1.

Es hat sich gezeigt, daß der Synergismus in der Biozidwirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit einem Pyrithion und

einem 2-Alkylisothiazolin-3-on als Wirkstoffe noch gesteigert werden kann, wenn die Zusammensetzung als ergänzenden bioziden Wirkstoff auch noch ein Iodalkylcarbamat, insbesondere 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat, enthält.

5

Bei einer besonderen Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung neben dem Pyrithion und dem 2-Alkylisothiazolin-3-on bewußt kein Iodalkylcarbamat.

10 Es ist zweckmäßig, die bioziden Wirkstoffe der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Kombination mit einem polaren oder unpolaren flüssigen Medium in den mikrobiell anfälligen Systemen einzusetzen. Dabei kann dieses Medium beispielsweise in der Biozidzusammensetzung und/oder in dem zu konservierenden  
15 System vorgegeben sein.

Bevorzugte polare flüssige Medien sind Alkohole, Ester, Glykole, Glykolether, Glykolester und 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiolmonoisobutyrat (erhältlich unter der Handelsbezeichnung  
20 "Texanol" von Eastman Chemical Company).

Bevorzugte unpolare flüssige Medien sind Aromaten, wie Alkylbenzole, z. B. Xylol und Toluol, Paraffine, unpolare Ester, wie Phthalate und Fettsäureester, epoxidierte Fettsäuren und deren  
25 Derivate sowie Siliconöle.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung weist vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 10, insbesondere im Bereich von 6 bis 8, auf.

30

Die vorgenannten bioziden Wirkstoffe, nämlich das Pyrithion, das z. B. in Form von Zink-, Natrium-, Kupfer- und/oder Eisenpyrithion vorliegt, und das Iodalkylcarbamat, z.B. in Form von 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-N-hexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-N-cyclohexylcarbamat und/ oder 3-Iod-2-propinyl-N-phenylcarbamat sowie das 2-n-Octylisothiazo-

lin-3-on und/oder das 4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on sind bekannte Stoffe und können nach Verfahren gemäß dem Stand der Technik hergestellt werden.

5 Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann zusätzlich einen oder mehrere andere biozide Wirkstoffe enthalten, die in Abhängigkeit vom speziellen zu konservierenden System ausgewählt werden. Beispiele für solche anderen bioziden Wirkstoffe sind nachfolgend angegeben:

10 Triazole, wie Amitrol, Azocyclotin, BAS 480F, Bitertanol, Difenoconazol, Fenbuconazol, Fenchlorazol, Fenethanil, Fluquinconazol, Flusilazol, Flutriafol, Imibenconazol, Isozofos, Myclobutanil, Metconazol, Epoxyconazol, Paclobutrazol, Penconazol, Propioconazol, ( $\pm$ )-cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, Tetraconazol, Triadimefon, Tria-dimenol, Triapenthenol, Triflumizol, Triconazol und Uniconazol sowie die Metallsalze und Säureaddukte dieser Triazole;

20 Imidazole, wie Imazalil, Pefurazoat, Prochloraz, Triflumizol und 2-(1-t-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol sowie die Metallsalze und Säureaddukte dieser Imida-zole;

25 Thiazolcarboxanilide, wie 2',6'-Dibrom-2-methyl-4-trifluor-methoxy-4'-trifluormethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilide, und die Metallsalze und Säureaddukte dieser Thiazolcarboxanilide;

30 Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-thioamidophenoxy)-pyri-midin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-fluorphenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat, Me-thyl-(E)-2-{2-[6-(2,6-difluorphenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phe-nyl}-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-{2-[3-(pyrimidin-2-yloxy)-phenoxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-{2-[3-(5-me-thylpyrimidin-2-yloxy)-phenoxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat. Me-

thyl-(E)-2-{2-[3-(phenylsulfonyloxy)-phenoxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-{2-[3-(4-nitrophenoxy)-phenoxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-(2-phenoxyphenyl)-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-(3,5-dimethylbenzoyl)-pyrrol-1-yl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-(3-methoxyphenoxy)-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-(2-phenylethen-1-yl)-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-(3,5-dichlorphenoxy)-pyridin-3-yl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-[3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)-phenoxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-[3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)-phenoxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-(4-phenoxy- $\alpha$ -hydroxybenzyl)-phenoxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-(4-phenoxy- $\alpha$ -hydroxybenzyl)-phenoxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-(3-n-propyloxyphenoxy)-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-(3-isopropyloxyphenoxy)-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-[3-(2-fluorophenoxy)-phenoxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-(3-ethoxyphenoxy)-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-(4-t-butylpyridin-2-yloxy)-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-[3-(3-cyanophenoxy)-phenoxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-(3-methylpyridin-2-yloxymethyl)-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-[6-(2-methylphenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-(5-bromopyridin-2-yloxy)methyl]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-[3-(3-iodpyridin-2-yloxy)-phenoxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-(E)-2-[2-[6-(2-chlorpyridin-3-yloxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, (E), (E)-Methyl-2-[2-(5,6-dimethylpyrazin-2-ylmethoximinomethyl)-phenyl]-3-methoxyacrylat, (E)-Methyl-2-[2-[6-(6-methylpyridin-2-yloxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, (E), (E)-Methyl-2-[2-(3-methoxyphenyl)-methyloximinomethyl]-phenyl]-3-methoxyacrylat, (E)-Methyl-2-[2-[6-(2-azidophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, (E), (E)-Methyl-2-[2-[6-(phenylpyrimidin-4-yl)-methyloximinomethyl]-phenyl]-3-methoxyacrylat, (E), (E)-Methyl-2-[2-[(4-chlorphenyl)-methyloximinomethyl]-phenyl]-3-methoxyacrylat, (E)-Methyl-2-[2-[6-(2-n-propylphenoxy)-1,3,5-triazin-4-yloxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, (E), (E)-Methyl-2-[2-[(3-nitrophenyl)-methyloximinomethyl]-phenyl]-3-methoxyacrylat.

- Succinatdehydrogenaseinhibitoren, wie Fenfuram, Furcarbanil, Cyclafluramid, Furmecyclo, Seedvax, Metsulfovax, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirlan, Mebenil (Mepronil), Benodanil und  
5 Flutolanil (Moncut);
- Naphthalinderivate, wie Terbinafin, Naftifin, Butenafin, 3-Chlor-7-(2-aza-2,7,7-trimethyloct-3-en-5-in);
- 10 Sulfenamide, wie Dichlofluanid, Tolyfluanid, Folpet und Fluorfolpet;
- Captan, Captofol;
- 15 Benzimidazole, wie Carbendazim, Benomyl, Furathiocarb, Fuberidazol, Thiophonatmethyl und Thiabendazol sowie Salze hiervon;
- Morpholinderivate, wie Tridemorph, Fenpropimorph, Falimorph, Dimethomorph, Dodemorph, Aldimorph und Fenpropidin sowie Salze  
20 hiervon mit Arylsulfonsäuren, z. B. mit p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylphenylsulfonsäure;
- Dithiocarbamate, Cufraneb, Ferbam, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiramzeneb, Ziram;
- 25 Benzothiazole, wie 2-Mercaptobenzothiazole;
- Benzamide, wie 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamide;
- 30 Borverbindungen, wie Borsäure, Borsäureester und Borax;
- Formaldehyd und Formaldehyddonorverbindungen, wie Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, Oxazolidine, Hexahydro-S-triazine, N-Methylolchloracetamid, Paraformaldehyd, Nitropyrin, ~~Quatsalicylamin~~ Malathion.

Biguanide, wie Polyhexamethylenbiguanid;

5 Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclohexyldiazeniumdioxy)-tributylzinn und Kaliumsalze hiervon, Bis-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-kupfer;

10 N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylenisothiazolinone, 1,2-Benzisothiazolinone, N-Methylolchloracetamid;

Aldehyde, wie Zimtaldehyd, Glutaraldehyd und  $\beta$ -Bromzimtaldehyd;

15 Thiocyanate, wie Thiocyanatomethylthiobenzothiazol und Methylenbisthiocyanat;

quartäre Ammoniumverbindungen, wie Benzylidemethyltetradecylammoniumchlorid, Benzylidemethyldodecylammoniumchlorid und Di-decyldimethylammoniumchlorid;

20 Iodlderivate, wie Diodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinylalkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargylformal, 3-Brom-2,3-diod-2-propenylethylcarbamat, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3-diod-2-propenylalkohol;

25 Phenolderivate, wie Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Phenoxyethanol, Dichlorphen, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol und 2-Benzyl-4-chlorphenol sowie die Alkali- und Erdalkalimetallsalze dieser Phenolderivate;

30 Microbizide mit einem aktivierten Halogenatom, wie Chloracetamide, Bronopol und Bronidox;

Tectamere, wie 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxyacetophenon, 2,2-Dibrom-3-nitrilpropionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan und  $\beta$ -Brom- $\beta$ -nitrostyrol;

5 Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyrithicon;

Metallseifen, wie Zinn-, Kupfer- und Zinknaphthenat, -octoat, -2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat und -benzoat;

10 Metallsalze, wie Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorsilicat, Kupferfluorsilicat;

15 Oxide, wie Tributylzinnoxid, Cu<sub>2</sub>O, CuO, ZnO;

Dialkyldithiocarbamate, wie Natrium- und Zinksalze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethylthiuramdisulfid und Kalium-N-methyldithiocarbamat;

20 Nitrile, wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatriumcyanodithiocimidocarbamat;

Chinoline, wie 8-Hydroxychinoline und seine Kupfersalze;

25 Mucochlorsäure, 5-Hydroxy-2-(5H)-furanon;

4,5-Dichlordithiazolinon, 4,5-Benzodithiazolinon, 4,5-Tri-methylendithiazolinon;

30 4,5-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 3,5-Dimethyltetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion, N-(2-p-Chlorbenzoylethyl)-hexaminium-chlorid, Kalium-N-hydroxymethyl-N'methyldithiocarbamat;

35 2-Oxo-2-(4-hydroxyphenyl)-acethydroximinsäurechlorid;

Phenyl-(2-chlorcyanovinyl)-sulfon, Phenyl-1,2-dichlor-2-cyano-vinylsulfon;

silber-, zink- oder kupferhaltige Zeolithe, allein oder eingeschlossen in polymeren aktiven Bestandteilen;

Algicide, wie Kupfersulfat, Dichlorophen, Endothal, Fentin-acetat und Chinoclamin;

Herbizide, wie Acetochlor, Acifluorfen, Aclonifen, Acrolein, Alachlor, Alloxydim, Ametryn, Amidosulfuron, Amitrol, Ammonium-sulfat, Anilofos, Asulam, Atrazin, Aziprotryn, Benazolin, Benfluralin, Benfuresat, Bensulfuron, Bensulid, Bentazon, Chloridazon, Chlorimuron, Chlormethoxyfen, Chlornitrofen, Chloressigsäure, Chlorpikrin, Chlortoluron, Chlorxuron, Chlor-prepham, Chlorsulfuron, Chlorthal, Chlorthiamid, Cinmethylin, Cinofulfuron, Clethodim, Clamazon, Clomeprop, Clopyralid, Cyanamid, Cyanazin, Cycloat, Cycloxydim, Benzofencap, Benzthiazuron, Bifenox, Bilanafos, Borax, Bromacil, Brombutid, Brom-fenoxyim, Bromxynil, Butachlor, Butamifos, Butanachlor, Butralin, Butylat, Carbetamid, CGA 184927, Chloramben, Chlor-bromuron, Chlorbufam, Chlorflurenol, Difenoxuron, Difenoquat, Diflufenican, Dimefuron, Dimepiperat, Dimethachlor, Dimetha-metryn, Dimethipin, Dimethylarsinsäure, Dinitramin, Dinoseb-acetat, Dinoseb, Dinoterb, Diphenamid, Dipropetryn, Diquat, Dithiopyr, Diuron, DNOC, PPX-A788, 2,4-D, Daimuron, Dalapon, Dazomet, 2,4-DB, Desmedipham, Desmetryn, Dicamba, Dichlobenil, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Diclofop, Diethatyl, Flamprop-M, Flazasulfuron, Fluazifop, Fluazifop-P, Fluchloralin, Flu-meturon, Fluorglycofen, Fluornitrofen, Flupropanat, Flurenol, Fluridon, Flurochloridon, Fluroxypyr, Fomosafen, Fusamin, Furyloxyfen, Glufosinat, Glyphosat, Haloxyfop, Hexazinon, Imazamethabenz, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxapryifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, LS830556, MCPA, Pebulat, Pendimethalin, Pentachlorphenol Pentachlor Erdölfraktionen Phenmedinham

Picloram, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron, Prodiamin,  
Proglinazin, Prometon, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propa-  
quizafofop, Propazin, Propham, Propyzamid, Prosulfocarb, Pyrazo-  
lynat, Pyrazosulfuron, Pyrazoxyfen, Pyributicarb, Pyridat,  
5 Quinclorac, Quinmerac, Quinoclamin, Quizalofop, Quizalofop-P,  
S-23121, DPX-E96361, DSMA, Eglinazin, Endothal, Epsorcarb,  
EPTC, Ethalfluralin, Ethidimuron, Ethofumesat, Fenoxaprop,  
Fenoxaprop-P, Fenuron, Flamprop, Igarol 1051, MCPA-thioethyl,  
MCPP, Mecoprop, Mecoprop-P, Mefenacet, Mefluidid, Metam, Meta-  
10 mitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Methazol, Methopro-  
tryn, Methyldymron, Methylisothiocyanat, Metobromuron, Metola-  
chlor, Metoxuron, Metribzin, Metsulfuron, Molinat, Monoalid,  
Monolinuron, MSMA, Naproanilid, Napropamid, Naptalam, Neburon,  
Nicosulfuron, Nipyraclofen, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin,  
15 Oxadiazon, Oxyfluorfen, Paraquat, Prometryn, Simetryn, SMY  
1500, Natriumchlorat, Sulfometuron, Teeröle, TCA, Tebutam,  
Tebuthiuron, Terbacil, Terbumeton, Terbutylazin, Terbutryn,  
Thiazafluron, Thifensulfuron, Thiobencarb, Thiocarbazil, Tio-  
clorim, Tralkoxydim, Triallat, Triasulfuron, Tribenzuron,  
20 Triclopyr, Tridiphane, Trietazin, Trifluralin, UB1-C4874,  
Vernolat.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann weitere übliche  
Bestandteile enthalten, die dem Fachmann auf dem Gebiet der  
25 Biozide als Zusatzstoffe bekannt sind. Es sind dies z. B.  
Verdickungsmittel, Entschäumer, Stoffe zur Einstellung des pH-  
Werts, Duftstoffe, Dispergierhilfsmittel und Stabilisatoren,  
wie Puffer, Zinksalze, Zinkoxid und Komplexbildner.

30 Bei der praktischen Anwendung kann die Biozidzusammensetzung  
entweder als fertiges Gemisch oder durch getrennte Zugabe der  
Biozide und der übrigen Komponenten der Zusammensetzung in das  
zu konservierende mikrobiell anfällige System eingebracht  
werden. Im allgemeinen liegt die Gesamtkonzentration der Bio-  
35 zide in dem zu konservierenden mikrobiell anfälligen System,  
wenn es sich dabei z. B. um Farbstoffe, Detergentien, Kunststoffe und

Leder handelt, bei 0,01 bis 10 %. Werden die Biozide als Anti-foulingwirkstoffe benutzt, beträgt ihre Gesamtkonzentration in dem zu konservierenden System 0,1 bis 50 %. Im Fall des Einsatzes der Biozide für den Holzschutz werden sie normalerweise mit einer Gesamtkonzentration von 0,1 bis 20 % benutzt. Diese Konzentrationsangaben beziehen sich jeweils auf das gesamte Gemisch aus dem zu konservierenden System und der Biozid-zusammensetzung.

10 Die Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Beispiel 1

15 Mit diesem Beispiel wird der Synergismus von Kombinationen aus Zinkpyrithion (ZnPy), 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat (IPBC) und 2-n-Octylisothiazolin-3-on (OIT) in der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung aufgezeigt.

20 Dazu wurden wässrige Gemische mit unterschiedlichen Konzentrationen an einerseits einem Gemisch aus ZnPy und OIT (Gewichtsverhältnis 80:20) sowie andererseits 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat (IPBC) hergestellt, und es wurde die Wirkung dieser Gemische auf *Penicillium funiculosum* DSM 12637 geprüft.

25 Die wässrigen Gemische enthielten außer der Biozidkomponente und Wasser noch ein Nährmedium, nämlich eine Sabouraud-Maltose-Bouillon (Handelsprodukt Merck Nr. 10393). Die Zelldichte betrug  $10^6$  Keime/ml. Die Inkubationszeit war 96 h bei 25 °C.  
30 Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

In der nachfolgenden Tabelle I sind die verwendeten Konzentrationen einerseits des Gemisches aus ZnPy und OIT sowie andererseits von IPBC angegeben. Ferner ist daraus ersichtlich, ob

jeweils ein Wachstum des Mikroorganismus stattfand (Symbol "+") oder nicht (Symbol "-").

Die Tabelle I zeigt somit auch die minimalen Hemmkonzentrationen (MHK). Hiernach ergibt sich beim Einsatz nur des Gemisches aus ZnPy und OIT (Gewichtsverhältnis 80:20) ein MHK-Wert von 0,75 ppm und beim Einsatz von IPBC allein ein MHK-Wert von 2 ppm. Dagegen sind die MHK-Werte von Gemischen aus einerseits ZnPy + OIT und andererseits IPBC deutlich niedriger, das heißt, diese Gemische wirken in ihrer Kombination synergistisch.

Tabelle I

15 MHK-Werte von ZnPy/OIT (80:20) + IPBC bezüglich  
Penicillium funiculosum DSM 12637  
bei einer Inkubationszeit von 96 h/25 °C

Der auftretende Synergismus wird mittels der in der Tabelle II berechneten Werte des Synergieindex zahlenmäßig dargestellt. Die Berechnung des Synergieindex nach der Methode von F. C. Kull et al., Applied Microbiology, Bd. 9 (1961), S. 538. Hier  
5 wird der Synergieindex mit der folgenden Formel berechnet:

$$\text{Synergieindex SI} = Q_a/Q_A + Q_b/Q_B.$$

Bei der Anwendung dieser Formel auf das hier geprüfte  
10 Biozidsystem haben die Größen in der Formel folgende Bedeutung:

Q<sub>a</sub> = Konzentration von ZnPy im Biozidgemisch aus ZnPy  
und IPBC

15 Q<sub>A</sub> = Konzentration von ZnPy als einziges Biozid

Q<sub>b</sub> = Konzentration von IPBC im Biozidgemisch aus ZnPy  
und IPBC

20 Q<sub>B</sub> = Konzentration von IPBC als einziges Biozid

Wenn der Synergieindex einen Wert von über 1 aufweist, bedeutet dies, daß ein Antagonismus vorliegt. Wenn der Synergieindex den Wert 1 annimmt, bedeutet dies, daß eine Addition der Wirkung  
25 der beiden Biozide gegeben ist. Wenn der Synergieindex einen Wert von unter 1 annimmt, bedeutet dies, daß ein Synergismus der beiden Biozide besteht.

Bei gleichzeitigem Einsatz von einerseits ZnPy/OIT (Gewichtsverhältnis 80:20) und andererseits IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle II. Hiernach lag bei Penicillium funiculosum DSM 12637 der niedrigste Synergieindex (0,58) bei einem Gemisch aus 11,8 Gew.% ZnPy/OIT (80:20) und 88,2 Gew.% IPBC.  
30

Tabelle II

Berechnung des Synergieindex von ZnPy/OIT (80:20) + IPBC  
bezüglich Penicillium funiculosum DSM 12637  
bei einer Inkubationszeit von 96 h/25 °C

	MHK bei ZnPy/ OIT- Konzen- tration (80:20)	IPBC- Konzentra- tion	Gesamt- konzen- tration ZnPy/OIT + IPBC	Konzentration		Q <sub>a</sub> /Q <sub>A</sub>	Q <sub>b</sub> /Q <sub>B</sub>	Syner- gie- index
				Q <sub>a</sub> (ppm)	Q <sub>b</sub> (ppm)	Q <sub>a</sub> + Q <sub>b</sub> (ppm)	(Gew-%)	(Gew.%)
10	0	2	2	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
15	0,05	1	1,05	4,8	95,2	0,10	0,50	0,60
20	0,1	0,75	0,85	11,8	88,2	0,20	0,38	0,58
	0,2	0,75	0,95	21,1	78,9	0,40	0,38	0,78
	0,4	0,1	0,5	80,0	20,0	0,80	0,05	0,85
25	0,5	0	0,5	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 2

Ähnlich wie im Beispiel 1 wurde der Synergismus eines Gemisches aus ZnPy, IPBC und 4,5-Dichlor-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on (DCOIT) gegenüber dem Mikroorganismus Penicillium funiculosum DSM 12637 aufgezeigt. Das Gewichtsverhältnis von ZnPy und DCOIT betrug in jedem Fall 80:20.

Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte betrug  $10^6$  Keime/ml. Die Inkubationszeit war 96 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle III sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz eines Gemisches aus ZnPy und DCOIT (Gewichtsverhältnis 80:20) allein betrug 0,50 ppm und beim Einsatz von 5 IPBC allein 2 ppm.

Tabelle III

10 MHK-Werte von ZnPy/DCOIT (80:20) + IPBC  
 bezüglich Penicillium funiculosum DSM 12637  
 bei einer Inkubationszeit von 96 h/25 °C

15 Konzen- tration ZnPy/ DCOIT (80:20) (ppm)	Konzentration IPBC (ppm)											
	3	2	1	0,75	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05	0	
20 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
25 0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	
30 0,1	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	
0,05	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	
0	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	

Bei gleichzeitigem Einsatz von einerseits ZnPy/DCOIT (Gewichtsverhältnis 80:20) und andererseits IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle IV. Hiernach lag bei Penicillium funiculosum DSM 12637 der niedrigste Synergieindex (0,50) bei einem Gemisch aus 50,0 Gew.% ZnPy/DCOIT (80:20) und 50,0 Gew.% IPBC.

Tabelle IV

Berechnung des Synergieindex von ZnPy/DCOIT (80:20)

+ IPBC bezüglich Penicillium funiculosum DSM 12637

5 bei einer Inkubationszeit von 96 h/25 °C

	MHK bei ZnPy/ DCOIT- Konzentra- tion (80:20)	IPBC- Konzentra- tion	Gesamt- konzentra- tion ZnPy/DCOIT + IPBC	Konzentration ZnPy/ DCOIT (80:20)	IPBC	$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Syner- gie- index
	$Q_a$ (ppm)	$Q_b$ (ppm)	$Q_a + Q_b$ (ppm)	(Gew-%)	(Gew.%)			$Q_a/Q_A +$ $Q_b/Q_B$
10	0	2	2	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
	0,05	1	1,05	4,8	95,2	0,10	0,50	0,60
20	0,1	0,75	0,85	11,8	88,2	0,20	0,20	0,58
	0,2	0,4	0,6	33,3	66,7	0,40	0,15	0,60
	0,2	0,3	0,5	40,0	60,0	0,40	0,10	0,55
	0,2	0,2	0,4	50,0	50,0	0,40	0,05	0,50
	0,3	0,1	0,4	75,0	25,0	0,60	0,03	0,65
25	0,3	0,05	0,35	85,7	14,3	0,60	0,03	0,63
	0,4	0,05	0,45	88,9	11,1	0,80	0,00	0,83
	0,5	0	0,5	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 3

30

Ähnlich wie im Beispiel 1 wurde der Synergismus von ZnPy und OIT gegenüber dem Mikroorganismus Penicillium funiculosum DSM 12637 aufgezeigt.

35

Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte betrug  $10^6$  Keime/ml. Die Inkubationszeit war 96 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle V sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzung ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von ZnPy allein betrug 2 ppm und beim Einsatz von OIT allein 0,5 ppm.

5

Tabelle V

MHK-Werte von ZnPy + OIT bezüglich Penicillium funiculosum DSM  
10 12637 bei einer Inkubationszeit von 96 h/25 °C

15	Konzen- tration ZnPy (ppm)	Konzentration OIT (ppm)									
		3	2	1	0,75	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
	0,3	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
25	0,2	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	0,1	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	0	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+

Bei gleichzeitigem Einsatz von ZnPy und OIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle VI. Hiernach lag bei Penicillium funiculosum DSM 12637 der niedrigste Synergieindex (0,58) bei einem Gemisch aus 88,2 Gew.% ZnPy und 11,8 Gew.% OIT.

Tabelle VI

Berechnung des Synergieindex von ZnPy + OIT  
 bezüglich Penicillium funiculosum DSM 12637  
 bei einer Inkubationszeit von 96 h/25 °C

5	MHK bei		Konzentration		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Syner-
	ZnPy-Konzen-	OIT-Konzen-	Gesamt-konzen-	ZnPy	OIT	gie-	index
	tration	tration	tration				
10	ZnPy-Konzen-	OIT-Konzen-	ZnPy + OIT				
15	$Q_a$ (ppm)	$Q_b$ (ppm)	$Q_a + Q_b$ (ppm)	(Gew-%)	(Gew-%)		$Q_a/Q_A +$ $Q_b/Q_B$
	0	0,5	0,5	0,0	100,0	0,00	1,00
20	0,2	0,4	0,6	33,3	66,7	0,10	0,80
	0,3	0,3	0,6	50,0	50,0	0,15	0,60
	0,4	0,2	0,6	66,7	33,3	0,20	0,40
	0,5	0,2	0,7	71,4	28,6	0,25	0,40
25	0,75	0,1	0,85	88,2	11,8	0,38	0,65
	1	0,1	1,1	90,9	9,1	0,50	0,58
	2	0	2	100,0	0,0	1,00	0,20
							0,70
							1,00

Beispiel 4

30 Ähnlich wie im Beispiel 1 wurde der Synergismus von ZnPy und OIT gegenüber dem Mikroorganismus Penicillium funiculosum IMI 211742 aufgezeigt.

35 Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte betrug  $10^6$  Keime/ml. Die Inkubationszeit war 72 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle VII sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzung ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von ZnPy allein betrug 1 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 0,75 ppm.

5

Tabelle VII

MHK-Werte von ZnPy + OIT bezüglich *Penicillium funiculosum* IMI  
10 211742 bei einer Inkubationszeit von 72 h/25 °C

15	Konzen- tration ZnPy (ppm)	Konzentration OIT (ppm)									
		3	2	1	0,75	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	0,4	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	0,3	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
25	0,2	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	0,1	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	0	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+

Bei gleichzeitigem Einsatz von ZnPy und OIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle VIII. Hiernach lag bei *Penicillium funiculosum* IMI 211742 der niedrigste Synergieindex (0,63) bei einem Gemisch aus 83,3 Gew.% ZnPy und 16,7 Gew.% OIT.

Tabelle VIII

Berechnung des Synergieindex von ZnPy + OIT bezüglich  
 Penicillium funiculosum IMI 211742  
 5 bei einer Inkubationszeit von 72 h/25 °C

	MHK bei		Konzentration		$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Syner-
	ZnPy-Konzen-	OIT-Konzen-	Gesamt-konzen-	ZnPy	OIT	gie-	index
10	tration	tration	ZnPy + OIT	$Q_a + Q_b$	(Gew-%)	(Gew-%)	
15	$Q_a$ (ppm)	$Q_b$ (ppm)	$Q_a + Q_b$ (ppm)				$Q_a/Q_A +$ $Q_b/Q_B$
	0	0,75	0,75	0,0	100,0	0,00	1,00
	0,3	0,5	0,8	37,5	62,5	0,30	0,67
	0,3	0,4	0,7	42,9	57,1	0,30	0,53
20	0,4	0,3	0,7	57,1	42,9	0,40	0,80
	0,5	0,2	0,7	71,4	28,6	0,50	0,27
	0,5	0,1	0,6	83,3	16,7	0,50	0,13
	0,75	0,1	0,85	88,2	11,8	0,75	0,13
	1	0	1	100,3	0,0	1,00	0,88
25							1,00

Beispiel 5

Ähnlich wie im Beispiel 1 wurde der Synergismus von ZnPy und  
 30 DCOIT gegenüber dem Mikroorganismus Penicillium funiculosum DSM  
 12637 aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte betrug  $10^6$  Keime/ml.  
 35 Die Inkubationszeit war 96 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle IX sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzung ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von ZnPy allein betrug 2 ppm und beim Einsatz von DCOIT allein 2 ppm.

5

Tabelle IX

## MHK-Werte von ZnPy + DCOIT

10 bezüglich *Penicillium funiculosum* DSM 12637  
bei einer Inkubationszeit von 96 h/25 °C

15 Konzen- tration ZnPy (ppm)	Konzentration DCOIT (ppm)									
	3	2	1	0,75	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
· 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
0,4	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
25 0,3	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
0,2	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
0,1	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
0	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+

30 Bei gleichzeitigem Einsatz von ZnPy und DCOIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle X. Hiernach lag bei *Penicillium funiculosum* DSM 12637 der niedrigste Synergieindex (0,35) bei einem Gemisch aus 57,1 bis 71 Gew.% ZnPy und 42,9 bis 28,6 Gew.% DCOIT.

Tabelle X

Berechnung des Synergieindex von ZnPy + DCOIT  
 bezüglich Penicillium funiculosum DSM 12637  
 bei einer Inkubationszeit von 96 h/25 °C

5	MHK bei		Gesamt-konzen-tration ZnPy + DCOIT Q <sub>a</sub> + Q <sub>b</sub> (ppm)	Konzentration		Q <sub>a</sub> /Q <sub>A</sub>	Q <sub>b</sub> /Q <sub>B</sub>	Syner-gie-index Q <sub>a</sub> /Q <sub>A</sub> + Q <sub>b</sub> /Q <sub>B</sub>
	ZnPy-Konzen-tration	DCOIT-Konzen-tration		ZnPy	DCOIT			
	Q <sub>a</sub> (ppm)	Q <sub>b</sub> (ppm)		(Gew.-%)	(Gew.-%)			
10	0	2	2	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
	0,2	1	1,2	16,7	83,3	0,10	0,50	0,60
	0,3	0,75	1,05	28,6	71,4	0,15	0,38	0,53
20	0,3	0,5	0,8	37,5	62,5	0,15	0,25	0,40
	0,4	0,4	0,8	50,0	50,0	0,20	0,20	0,40
	0,4	0,3	0,7	57,1	42,9	0,20	0,15	0,35
	0,5	0,2	0,7	71,4	28,6	0,25	0,10	0,35
	0,75	0,1	0,85	88,2	11,8	0,38	0,05	0,43
25	1	0,1	1,1	90,9	9,1	0,50	0,05	0,55
	2	0	2	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 6

30

Ähnlich wie im Beispiel 1 wurde der Synergismus von ZnPy und DCOIT gegenüber dem Mikroorganismus Penicillium funiculosum IMI 211742 aufgezeigt.

35

Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte betrug  $10^6$  Keime/ml. Die Inkubationszeit war 72 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle XI sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzung ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von ZnPy allein betrug 0,75 ppm und beim Einsatz von DCOIT allein 1 ppm.

5

Tabelle XI

## MHK-Werte von ZnPy + DCOIT

10 bezüglich Penicillium funiculosum IMI 211742  
bei einer Inkubationszeit von 72 h/25 °C

15 Konzentration ZnPy (ppm)	Konzentration DCOIT (ppm)									
	3	2	1	0,75	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
0,3	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
0,2	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
0,1	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
0	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+

30 Bei gleichzeitigem Einsatz von ZnPy und DCOIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XII. Hiernach lag bei Penicillium funiculosum IMI 211742 der niedrigste Synergieindex (0,73) bei einem Gemisch aus 66,7 Gew.% ZnPy und 33,3 Gew.% DCOIT.

Tabelle XII

Berechnung des Synergieindex von ZnPy + DCOIT  
 bezüglich Penicillium funiculosum IMI 211742  
 bei einer Inkubationszeit von 72 h/25 °C

10	MHK bei		Gesamt-konzen-tration ZnPy + DCOIT $Q_a + Q_b$ (ppm)	Konzentration ZnPy (Gew-%)	DCOIT (Gew-%)	$Q_a/Q_A$	$Q_b/Q_B$	Syner-gie-index $Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
	ZnPy-Konzen-tration $Q_a$ (ppm)	DCOIT-Konzen-tration $Q_b$ (ppm)						
15	0	1	1	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
	0,1	0,75	0,85	11,8	88,2	0,13	0,75	0,88
	0,2	0,5	0,7	28,6	71,4	0,27	0,50	0,77
20	0,3	0,4	0,7	42,9	57,1	0,40	0,40	0,80
	0,4	0,3	0,7	57,1	42,9	0,53	0,30	0,83
	0,4	0,2	0,6	66,7	33,3	0,53	0,20	0,73
	0,5	0,2	0,7	71,4	28,6	0,67	0,20	0,87
	0,75	0	0,75	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

25

Beispiel 7

Ähnlich wie im Beispiel 1 wurde der Synergismus von ZnPy und DCOIT gegenüber dem Mikroorganismus Aspergillus niger DSM 1957 aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte betrug  $10^6$  Keime/ml.  
 35 Die Inkubationszeit war 72 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle XIII sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von ZnPy allein betrug 17,5 ppm und beim Einsatz von DCOIT allein 0,75 ppm.

5

Tabelle XIII

MHK-Werte von ZnPy + DCOIT bezüglich  
10 Aspergillus niger DSM 1957 bei einer Inkubationszeit  
von 72 h/25 °C

15 Konzentration ZnPy (ppm)	Konzentration IPBC (ppm)											
	5	4	3	2	1	0,75	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20 15,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
7,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
25 4	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
3	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
2	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
1	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
0	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+

30

Bei gleichzeitigem Einsatz von ZnPy und DCOIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XIV. Hiernach lag bei Aspergillus niger DSM 1957 der niedrigste Synergieindex (0,69) bei einem Gemisch aus 94,3 Gew.% ZnPy und 5,7 Gew.% DCOIT.

35

Tabelle XIV

Berechnung des Synergieindex von ZnPy + DCOIT

bezüglich Aspergillus niger DSM 1957

5 bei einer Inkubationszeit von 72 h/25 °C

10	MHK bei		Konzentration		Qa/QA	Qb/QB	Syner- gie- index
	ZnPy- Konzen- tration	DCOIT- Konzen- tration	Gesamt- konzen- tration	ZnPy			
	Qa (ppm)	Qb (ppm)	ZnPy + DCOIT	DCOIT			
15	0	0,75	0,75	0,0	100,0	0,00	1,00
	1	0,5	1,5	66,7	33,3	0,06	0,72
	2	0,5	2,5	80,0	20,0	0,11	0,77
20	3	0,5	3,5	85,7	14,3	0,17	0,84
	4	0,5	4,5	88,9	11,1	0,23	0,90
	5	0,4	5,4	92,6	7,4	0,29	0,53
	5	0,3	5,3	94,3	5,7	0,29	0,40
	7,5	0,3	7,8	96,2	3,8	0,43	0,40
25	10	0,3	10,3	97,1	2,9	0,57	0,40
	17,5	0	17,5	100,0	0,0	1,00	1,00

Beispiele 8 bis 13

30

Zur Prüfung der fungiziden und algiziden Filmkonservierung von Beschichtungsmaterialien wurden Proben dieser Materialien mit unterschiedlichen Konzentrationen an Bioziden ausgerüstet und auf geeignete Trägermaterialien, z. B. auf Calciumsilicatplatten mit einer Größe von etwa 5 cm x 5 cm, mit einem Pinsel oder einem Spatel aufgebracht. Nach dem Trocknen der Beschichtungen bei  $20 \pm 1$  °C erfolgte eine Bewässerung während einer bestimmten Zeit.

Im Fall der Prüfung der fungiziden Konservierung wurden die nicht gewässerten und die entsprechend gewässerten Prüfkörper in ein Agar-Nährmedium eingebettet, wobei die Probenoberfläche nicht vom Nährmedium bedeckt war. Anschließend wurden die eingebetteten Prüfkörper mit einer Suspension aus Sporen von praxisrelevanten Pilzen besprüht und bei für Pilze optimalen Wachstumsbedingungen gelagert.

10 Im Fall der Prüfung der algiziden Konservierung wurden die  
nicht gewässerten und die entsprechend gewässerten Prüfkörper  
in eine spezielle Algen-Nährlösung eingelegt, die ausgewählte  
praxisrelevante Algen-Spezies enthielt, und dann bei für Algen  
optimalen Wachstumsbedingungen gelagert. Nach der jeweiligen  
Lagerung wurde das Ausmaß des Pilz- bzw. Algenwachstums auf den  
15 Prüfkörperoberflächen bewertet.

Für die Prüfungen der fungiziden Konservierung wurde ein repräsentatives Sporengemisch aus gleichen Teilen der folgenden Spezies benutzt:

20                   *Alternaria alternata*  
                  *Aspergillus niger*  
                  *Cladosporium cladosporoides*  
                  *Penicillium funiculosum*  
                  *Ulocladium atrum*

## 25 Bewertungsmaßstab:

- o = kein Wachstum sichtbar
  - x = minimales Wachstum (bis 25 % der Fläche bewachsen)
  - xx = leichtes Wachstum (bis 50 % der Fläche bewachsen)
  - xxx = mittelstarkes Wachstum (bis 75 % der Fläche bewachsen)
  - xxxx= starkes Wachstum (bis 100 % der Fläche bewachsen)

In den Beispielen 8 bis 10 wurde die fungizide und algizide Konservierung einer matten Fassadenfarbe mit der in der nachfolgenden Tabelle XV angegebenen Zusammensetzung geprüft.

Tabelle XV

## Fassadenfarbe

	<u>Bestandteil</u>	<u>Menge, Gew.-teile</u>
5	Wasser	65
	Pigmentverteiler A (BASF AG)	3
	Natriumpolyphosphat, 25%ige Lösung	4
10	Ammoniak, konzentriert	2
	Konservierungsmittel ACTICIDE® FI (Thor GmbH)	3
	Methylcellulose, 20 000 mPas, 2%ige Lösung	100
15	Testbenzin (180-210 °C)	13
	Lusolvan® FBH (BASF AG)	7
	Lumiten® N-OC 30 (BASF AG)	10
	Titandioxid Rutil, Kronos® 2043 (Kronos-Titan GmbH)	180
20	Omyacarb® 5 GU (Omya GmbH)	240
	Talkum, 5 µm	50
	Entschäumer Agitan® 280 (Münzing Chemie GmbH)	3
	Polyacrylat Acronal® 290D (BASF AG)	<u>320</u>
25		1000

In den Beispielen 11 bis 13 wurde die fungizide und algizide Konservierung eines Reibeputzes mit der in der nachfolgenden Tabelle XVI angegebenen Zusammensetzung geprüft.

Tabelle XVI

## Reibeputz

	<u>Bestandteil</u>	<u>Menge, Gew.-teile</u>
5	Natriumpolyphosphat, 25%ige Lösung	8
	Konservierungsmittel ACTICIDE® FI (Thor GmbH)	3
10	Entschäumer Agitan® 280 (Münzing Chemie GmbH)	3
	Polyacrylat Latekoll® D, 8%ige ammoniakalische Lösung (BASF AG)	8
	Testbenzin (180-210 °C)	10
	Butyldiglykol	10
15	Basophob® WDS (BASF AG)	6
	Titandioxid Rutil, Kronos® 2044 (Kronos-Titan GmbH)	28
	Omyacarb® 40 GU (Omya GmbH)	395
	Omyacarb® 130 GU (Omya GmbH)	255
20	Plastorit (Luzenac Deutschland GmbH)	65
	Quarz Rundkies	45
	Wasser	32
	Acronal 290 D	<u>132</u>
		1000

25

Beispiel 8

Es wurde ein Film der vorgenannten Fassadenfarbe bezüglich  
30 seiner Konservierung untersucht.

Als Biozidzusammensetzung wurde die nachfolgende wäßrige Bio-  
zidzusammensetzung I eingesetzt. Die angegebenen Prozentsätze  
beziehen sich auf das gesamte wäßrige Gemisch aus Fassadenfarbe  
35 und Wirkstoffen.

## Biozidzusammensetzung I:

5	ZnPy	3 %
	IPBC	2 %
	OIT	3 %

In der nachfolgenden Tabelle XVII sind die in den Versuchen verwendeten Wirkstoffanteile, der Zeitraum der Wässerung der mit den Bioziden konservierten Filme sowie das Pilz- und Algenwachstum auf der Oberfläche der Filme am Ende des Versuchs angegeben.

Tabelle XVII

15 Konservierung von Filmen der vorgenannten Fassadenfarbe  
gegen Pilz- und Algenwachstum  
mittels der Biozidzusammensetzung I

20	Nr.	Wirkstoffanteile ZnPy/IPBC/OIT (ppm)	Wässe- rung (d)	Pilzwachstum an der Film- oberfläche	Algenwachstum an der Film- oberfläche
25	1	30/20/30	0	x	xxx
	2	30/20/30	2	xx	xxxx
	3	60/40/60	0	x	xx
	4	60/40/60	2	xxx	xxxx
	5	90/60/90	0	x	0
30	6	90/60/90	2	x	xxx
	7	150/100/150	0	0	0
	8	150/100/150	2	0	xxx
	9	225/150/225	0	0	0
	10	225/150/225	2	0	xx
35	11	300/200/300	0	0	0
	12	300/200/300	2	0	0
	13	0/0/0 (Vergleich)	0	xxx	xxxx
	14	0/0/0 (Vergleich)	2	xxx	xxxx

Beispiel 9

5 Beispiel 8 wurde wiederholt, jedoch unter Einsatz der nachfolgenden wässrigen Biozidzusammensetzung II. Die angegebenen Prozentsätze beziehen sich auf das gesamte wässrige Gemisch aus Fassadenfarbe und Wirkstoffen.

Biozidzusammensetzung II:

ZnPy	3 %
IPBC	2 %
DCOIT	3 %

10 In der nachfolgenden Tabelle XVIII sind die in den Versuchen verwendeten Wirkstoffanteile, der Zeitraum der Wässerung der  
15 mit den Bioziden konservierten Filme sowie das Pilz- und Algenwachstum auf der Oberfläche der Filme am Ende des Versuchs angegeben.

Tabelle XVIII

Konservierung von Filmen der vorgenannten Fassadenfarbe  
gegen Pilz- und Algenwachstum  
mittels der Biozidzusammensetzung II

Nr.	Wirkstoffanteile ZnPy/IPBC/DCOIT (ppm)	Wässe- rung (d)	Pilzwachstum an der Film- oberfläche	Algenwachstum an der Film- oberfläche
10	1 30/20/30 2 30/20/30 3 60/40/60 4 60/40/60 5 90/60/90 6 90/60/90 7 150/100/150 8 150/100/150 9 225/150/225 10 225/150/225 11 300/200/300 12 300/200/300 13 0/0/0 (Vergleich) 25 14 0/0/0 (Vergleich)	0 2 0 2 0 2 0 2 0 2 0 0 2 0 2 0	x xxx x xx 0 0 0 0 0 0 0 xxx xxx	xxxx xxxx xx xxxx xx xxxx x xxxx 0 xx 0 0 0 xxxx xxxx

Beispiel 10

30 Beispiel 8 wurde wiederholt, jedoch unter Einsatz der nach-  
folgenden wässrigen Biozidzusammensetzung III. Die angegebenen  
Prozentsätze beziehen sich auf das gesamte wässrige Gemisch aus  
Fassadenfarbe und Wirkstoffen.

35 Biozidzusammensetzung III:

ZnPy	3	%
IPBC	2	%
OIT	1,5	%
DCOIT	1,5	%

In der nachfolgenden Tabelle XIX sind die in den Versuchen verwendeten Wirkstoffanteile, der Zeitraum der Wässerung der mit den Bioziden konservierten Filme und das Pilz- und Algenwachstum auf der Oberfläche der Filme am Ende der Versuche angegeben.

Tabelle XIX

Konservierung von Filmen der vorgenannten Fassadenfarbe  
gegen Pilz- und Algenwachstum  
mittels der Biozidzusammensetzung III

Nr.	Wirksstoffanteile ZnPy/IPBC/OIT/DCOIT (ppm)	Wässe- rung (d)	Pilzwachstum an der Film- oberfläche	Algenwachstum an der Film- oberfläche
15				
20	1 30/20/15/15	0	x	xx
	2 30/20/15/15	2	xx	xxxx
	3 60/40/30/30	0	x	xx
	4 60/40/30/30	2	xx	xxxx
	5 90/60/45/45	0	0	0
	6 90/60/45/45	2	0	xx
25	7 150/100/75/75	0	0	0
	8 150/100/75/75	2	0	x
	9 225/150/112,5/112,5	0	0	0
	10 225/150/112,5/112,5	2	0	0
	11 300/200/150/150	0	0	0
30	12 300/200/150/150	2	0	0
	13 0/0/0/0 (Vergleich)	0	xxx	xxxx
	14 0/0/0/0 (Vergleich)	2	xxx	xxxx

Beispiel 11

Beispiel 8 wurde wiederholt, jedoch wurde anstelle der Fassadenfarbe jetzt der vorgenannte Reibeputz eingesetzt.

5

In der nachfolgenden Tabelle XX sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

10

Tabelle XX

Konservierung von Filmen des vorgenannten Reibeputzes  
gegen Pilz- und Algenwachstum  
mittels der Biozidzusammensetzung I

15

20

25

30

Nr.	Wirkstoffanteile ZnPy/IPBC/OIT (ppm)	Wässe- rung (d)	Pilzwachstum an der Film- oberfläche	Algenwachstum an der Film- oberfläche
1	30/20/30	0	0	0
2	30/20/30	2	0	xxxx
3	60/40/60	0	0	0
4	60/40/60	2	0	0
5	90/60/90	0	0	0
6	90/60/90	2	0	0
7	150/100/150	0	0	0
8	150/100/150	2	0	0
9	225/150/225	0	0	0
10	225/150/225	2	0	0
11	0/0/0 (Vergleich)	0	xxx	xxxx
12	0/0/0 (Vergleich)	2	xxx	xxxx

Beispiel 12

Beispiel 11 wurde wiederholt, jedoch unter Einsatz der wässrigen Biozidzusammensetzung II.

5

In der nachfolgenden Tabelle XXI sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

10

Tabelle XXI

Konservierung von Filmen des vorgenannten Reibeputzes  
gegen Pilz- und Algenwachstum  
mittels der Biozidzusammensetzung II

15

20

25

30

Nr.	Wirksstoffanteile ZnPy/IPBC/DCOIT (ppm)	Wässe- rung (d)	Pilzwachstum an der Film- oberfläche	Algenwachstum an der Film- oberfläche
1	30/20/30	0	x	0
2	30/20/30	2	x	xxx
3	60/40/60	0	x	0
4	60/40/60	2	x	x
5	90/60/90	0	0	0
6	90/60/90	2	0	0
7	150/100/150	0	0	0
8	150/100/150	2	0	0
9	225/150/225	0	0	0
10	225/150/225	2	0	0
11	0/0/0 (Vergleich)	0	xxx	xxxx
12	0/0/0 (Vergleich)	2	xxx	xxxx

Beispiel 13

Beispiel 11 wurde wiederholt, jedoch unter Einsatz der wäßrigen Biozidzusammensetzung III.

5

In der nachfolgenden Tabelle XXII sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

10

Tabelle XXII

Konservierung von Filmen des vorgenannten Reibeputzes  
gegen Pilz- und Algenwachstum  
mittels der Biozidzusammensetzung III

15

20

25

30

Nr.	Wirksstoffanteile ZnPy/IPBC/OIT/DCOIT (ppm)	Wässe- rung (d)	Pilzwachstum an der Film- oberfläche	Algenwachstum an der Film- oberfläche
1	30/20/15/15	0	xxx	xxxx
2	30/20/15/15	2	xx	xxxx
3	60/40/30/30	0	0	0
4	60/40/30/30	2	0	0
5	90/60/45/45	0	0	0
6	90/60/45/45	2	0	0
7	150/100/75/75	0	0	0
8	150/100/75/75	2	0	0
9	225/150/112,5/112,5	0	0	0
10	225/150/112,5/112,5	2	0	0
11	0/0/0/0 (Vergleich)	0	xxx	xxxx
12	0/0/0/0 (Vergleich)	2	xxx	xxxx

Patentansprüche

1. Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an einem Pyrithion als biozidem Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Biozidzusammensetzung als einen weiteren bioziden Wirkstoff ein 2-Alkylisothiazolin-3-on enthält.  
5
- 10 2. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Pyrithion das Zink-, Natrium-, Kupfer- und/oder Eisenpyrithion enthält.
- 15 3. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Pyrithion in einer Konzentration von 0,5 bis 99,5 Gew.%, bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, enthält.
- 20 4. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie das 2-Alkylisothiazolin-3-on in einer Konzentration von 0,1 bis 99,9 Gew.%, bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, enthält.
- 25 5. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als 2-Alkylisothiazolin-3-on das 2-n-Octylisothiazolin-3-on oder das 4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on oder ein Gemisch aus diesen beiden Verbindungen enthält.
- 30 6. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Pyrithion und das 2-Alkylisothiazolin-3-on in einem Gewichtsverhältnis von 1:1000 bis 1000:1 enthält.

7. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Pyrithion und das 2-n-Octylisothiazolin-3-on und/oder 4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on in einem Gewichtsverhältnis von 1:10 bis 10:1 enthält.

5

8. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Pyrithion und das 2-Alkylisothiazolin-3-on in einer Gesamtkonzentration von 0,2 bis 100 Gew.%, bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, enthält.

10

9. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie kein Iodalkylcarbamat enthält.

15

10. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als einen ergänzenden bioziden Wirkstoff ein Iodalkylcarbamat enthält.

20

11. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Iodalkylcarbamat das 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat enthält.

25

12. Verwendung einer Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Bekämpfung von schädlichen Mikroorganismen in mikrobiell anfälligen Systemen.

30

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Biozidzusammensetzung zum Konservieren von Beschichtungen, Leder, Kunststoffen oder Holz eingesetzt wird.

14. Gegen schädliche Mikroorganismen konserviertes Stoffgemisch oder Material, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In	ional Application No
PCT/EP 01/09581	

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A01N43/40 // (A01N43/40, 43:80)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01 41570 A (AIR LIQUIDE SANTE INT) 14 June 2001 (2001-06-14) the whole document ---	1-9, 12-14
P, X	WO 00 59305 A (LINDNER WOLFGANG ;TROY CHEMIE GMBH (DE)) 12 October 2000 (2000-10-12) page 5, line 19 - line 28; examples ---	1-14
X	EP 0 492 811 A (ICI PLC) 1 July 1992 (1992-07-01) example 1 ---	1-4, 8, 9, 12-14
X	US 5 227 156 A (WIESE ROBERT S) 13 July 1993 (1993-07-13) example 2 -----	1-9, 12-14

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

19 November 2001

Date of mailing of the international search report

23/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 01/09581

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0141570	A	14-06-2001	DE 19961621 A1 WO 0141570 A2 US 2001021711 A1	05-07-2001 14-06-2001 13-09-2001
WO 0059305	A	12-10-2000	AU 4396700 A DE 10080787 D2 WO 0059305 A1	23-10-2000 09-08-2001 12-10-2000
EP 0492811	A	01-07-1992	AU 639845 B2 AU 8880191 A BR 9105519 A CA 2057255 A1 EP 0492811 A1 FI 915975 A ,B, IE 914178 A1 JP 4295404 A MX 9102654 A1 NO 300403 B1 NZ 240843 A PT 99867 A US 5451577 A ZA 9109625 A	05-08-1993 25-06-1992 01-09-1992 21-06-1992 01-07-1992 21-06-1992 01-07-1992 20-10-1992 01-06-1992 26-05-1997 26-08-1993 31-12-1992 19-09-1995 28-10-1992
US 5227156	A	13-07-1993	JP 6009352 A	18-01-1994

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/09581

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A01N43/40 // (A01N43/40, 43:80)

Nach der Internationalen Patenklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 01 41570 A (AIR LIQUIDE SANTE INT) 14. Juni 2001 (2001-06-14) das ganze Dokument ---	1-9, 12-14
P, X	WO 00 59305 A (LINDNER WOLFGANG ;TROY CHEMIE GMBH (DE)) 12. Oktober 2000 (2000-10-12) Seite 5, Zeile 19 - Zeile 28; Beispiele ---	1-14
X	EP 0 492 811 A (ICI PLC) 1. Juli 1992 (1992-07-01) Beispiel 1 ---	1-4, 8, 9, 12-14
X	US 5 227 156 A (WIESE ROBERT S) 13. Juli 1993 (1993-07-13) Beispiel 2 ---	1-9, 12-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  
 \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  
 \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  
 \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  
 \*C\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenlegung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  
 \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. November 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertrand, F

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

In	nales Aktenzeichen
PCT/EP 01/09581	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0141570	A	14-06-2001	DE 19961621 A1 WO 0141570 A2 US 2001021711 A1		05-07-2001 14-06-2001 13-09-2001
WO 0059305	A	12-10-2000	AU 4396700 A DE 10080787 D2 WO 0059305 A1		23-10-2000 09-08-2001 12-10-2000
EP 0492811	A	01-07-1992	AU 639845 B2 AU 8880191 A BR 9105519 A CA 2057255 A1 EP 0492811 A1 FI 915975 A ,B, IE 914178 A1 JP 4295404 A MX 9102654 A1 NO 300403 B1 NZ 240843 A PT 99867 A US 5451577 A ZA 9109625 A		05-08-1993 25-06-1992 01-09-1992 21-06-1992 01-07-1992 21-06-1992 01-07-1992 20-10-1992 01-06-1992 26-05-1997 26-08-1993 31-12-1992 19-09-1995 28-10-1992
US 5227156	A	13-07-1993	JP 6009352 A		18-01-1994